



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08G 18/70, 18/80	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/22935 (43) Date de publication internationale: 13 octobre 1994 (13.10.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00353 (22) Date de dépôt international: 30 mars 1994 (30.03.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/03795 31 mars 1993 (31.03.93) FR 93/03796 31 mars 1993 (31.03.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DERIAN, Paul-Joël [FR/FR]; 56, avenue Paul-Langevin, F-92260 Fontenay-aux-Roses (FR). LANGLOIS, Bruno [FR/FR]; 32, avenue Emile-Zola, F-91700 Sainte-Geneviève-des-Bois (FR). SENECHAL, Alain [FR/FR]; 1/3, rue Paulbert, F-94700 Maison-Alfort (FR). (74) Mandataire: RICALES, François; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).	(81) Etats désignés: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AQUEOUS EMULSIONS OF OILS AND/OR GUMS AND/OR PREFERABLY MASKED (POLY)ISOCYANATE RESINS, AND RESULTING EMULSIONS

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'EMULSIONS AQUEUSES D'HUILES ET/OU DE GOMMES ET/OU DE RESINES (POLY)ISOCYANATES AVANTAGEUSEMENT MASQUES ET EMULSIONS OBTENUES

(57) Abstract

A method for preparing aqueous emulsions of oils, gums or preferably masked (poly)isocyanate resins by kneading a mixture consisting of (1) a preferably masked (poly)isocyanate phase (A) with a viscosity of at least 3 Pa.s or a consistency of at least 200, and (2) an aqueous phase consisting of water, at least one surfactant (B) and optionally at least one water-soluble thickening polymer (C), the relative amounts of water, (B) and optionally (C) being such that said aqueous phase has a viscosity or consistency preferably no lower than that of the preferably masked (poly)isocyanate phase (A), and said kneading being performed for a sufficient time and with sufficient shear to give an oil-in-water emulsion with a particle size of 0,1-5 μ m, and optionally by diluting the medium with water.

(57) Abrégé

Procédé de préparation d'émulsions aqueuses d'huiles, gommes ou résines (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) par malaxage d'un mélange constitué (1) d'une phase (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) (A) de viscosité au moins égale à 3 Pa.s. ou de consistance d'au moins 200 et (2) d'une phase aqueuse constituée d'eau, d'au moins un agent tensioactif (B) et éventuellement d'au moins un polymère hydrosoluble épaississant (C), les quantités relatives d'eau, de (B) et éventuellement (C) étant telles que la viscosité ou consistance de la phase aqueuse soit de préférence au moins égale à celle de la phase (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) (A), le malaxage étant réalisé pendant une durée et avec un cisaillement suffisants pour obtenir une émulsion de type "huile dans eau" de granulométrie de 0,1 à 5 μ m, puis dilution éventuelle du milieu avec de l'eau.

**PROCEDE DE PREPARATION D'EMULSIONS AQUEUSES D'HUILES ET/OU
DE GOMMES ET/OU DE RESINES (POLY)ISOCYANATES
AVANTAGEUSEMENT MASQUES ET EMULSIONS OBTENUES.**

5

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'émulsions d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines, de préférence visqueuses. Il a plus particulièrement pour objet un procédé de mise en émulsion des (poly)isocyanates.

10

Par ailleurs, dans l'activité des peintures et des vernis, on utilise largement les diisocyanates notamment alcoylène diisocyanates (tolonates) et leurs dérivés de type biuret ou leurs trimères.

15

Toutefois parmi les problèmes qui, à ce jour, restent non résolu, il y en a un particulièrement aigu, à savoir l'utilisation en grande quantité de solvant organique, dont la présence est réputée toxique et néfaste pour l'environnement.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette l'obtention d'une dispersion stable dans l'eau de (poly)isocyanates.

20

Un autre but de la présente invention est de fournir un monomère qui permette des formulations de (poly)isocyanates en phase aqueuse, en vue de répondre à l'évolution des techniques et des réglementations tendant à faire disparaître les solvants organiques.

25

Pour résoudre ce problème on a déjà décrit la préparation d'émulsions aqueuses d'huiles, notamment de haute viscosité, par introduction séparée en deux étapes de deux types d'agents tensioactifs d'amphiphilie différentes (ayant des indices "HLB" différents lorsque cette échelle est utilisable) dans un appareil classique de malaxage.

30

Toutefois ces techniques sont dispendieuses en énergies et difficiles à mettre en oeuvre. Elles demandent des dispositifs de malaxage susceptibles de donner des cisaillements élevés.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette d'utiliser des appareillages ne donnant pas des cisaillements élevés.

35

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui évite des consommations d'énergies élevées.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé qui permette d'obtenir une répartition granulométrique étroite de gouttelettes particulièrement fines.

ledit malaxage étant réalisé pendant une durée et dans des conditions de cisaillement suffisantes pour obtenir une émulsion de type "huile dans eau" de granulométrie de l'ordre de 0,1 à 5 micromètres, de préférence de l'ordre de 0,2 à 3 micromètres ;

5

puis en ce qu'on dilue éventuellement le milieu avec de l'eau en fonction du taux d'extrait sec désiré.

10 Selon l'invention on obtient une faible dispersion avec un $d_{90} - d_{10}$ au plus égal à 4, plus généralement à 1,5 micromètres, de préférence à 1 micromètre.

Pour une bonne réalisation de l'invention, les mesures de viscosité dynamique sont réalisées de préférence à 25 °C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972 ; la détermination de la consistance peut être faite par mesure de la pénétrabilité à l'aide d'un
15 pénétromètre par exemple selon une des normes AFNOR NFT 60 119, NFT 60 123, NFT 66 004, ASTM D 217, D 937, D 1321, D 5.

Comme exemples de (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) (A) pouvant être mises en oeuvre, on peut citer celles consistant en :

- 20
- les poly méthylène diisocyanate (en général en ω, ω'), l'enchaînement des méthylènes pouvant être interrompu par un noyau aromatique ou par un oxygène,
 - les composés issus de ces dérivés pour obtenir un biuret, un dimère, un

25

- il convient de citer le(s) prépolymère(s) de ces produits, lesquels sont formés par la réaction de fonction(s) isocyanate sur un diol dans des proportions qui définissent le nombre des motifs du prépolycondensat et assure que la quasi-totalité des fonctions terminales soient isocyanates.

30

On peut également citer les composés d'addition des dérivés ci-dessus sur des polyols ayant au moins 3 fonctions alcools.

Les fonctions isocyanates sont avantageusement masquées (ce terme est préférable à celui de "bloquées" souvent utilisés dans les textes d'origines Anglo-saxonne ou qui y sont acculturés, et ce pour deux raisons la fonction isocyanate
35

Parmi les groupes masquant on peut choisir les groupements à hydrogène mobile dont le pKa est au plus égal à 14 , avantageusement à 12 de préférence à 10 plus préférentiellement 8.

5 Plus le pKa est élevé, plus il est souhaitable que l'agent masquant soit volatil.

Les agents masquant sont choisis de manière que l'émulsion soit stable à sa température de conservation.

10 Parmi les fonctions chimiques susceptible de masquer les isocyanates on peut citer à titre d'exemples, ou plutôt de paradigme les fonctions suivantes :

- les alcools et les thiols
- les oximes
- 15 - les hydroxylamines
- les acides
- les amides et les imides
- les bétadicétones
- les pyrazoles

20 La phase (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) (A) peut avantageusement être choisie parmi les phases de la liste ci-après :

25 Une huile et/ou une gomme et/ou une résine à groupement (poly)isocyanate de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. Ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

30 Un mélange d'huile(s) et/ou de gomme(s) et/ou de résine(s) à groupement (poly)isocyanate , mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. Ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

35 Un mélange d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) à groupes (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) (s) et d'au moins un solvant (ou diluant) de ladite huile et/ou gomme et/ou résine, mélange de viscosité au moins égale à 3 Pa.s., de préférence de l'ordre de 30 à 2.500 Pa.s. Ou de consistance de l'ordre de 200 à 2.000.

(poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) comprenant au moins une huile et/ou une gomme et/ou une résine à groupement (poly)isocyanate ainsi que de la nature du (mélange de) tensioactif(s) et de la nature du (mélange de) polymère(s) épaississant(s) éventuel(s).

5 En l'absence de polymère épaississant, le rapport pondéral eau / eau+agent(s) tensioactif(s) est par exemple de l'ordre de 20/100 à 70/100, préférentiellement de l'ordre 25/100 à 60/100 pour stabiliser une émulsion d'une phase (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) consistant en une huile à groupement (poly)isocyanate de viscosité de l'ordre de 30 Pa.s. à 500 Pa.s., à
10 l'aide d'un nonylphénol présentant 9 ou 10 motifs éthoxy comme seul agent tensioactif.

La mise en oeuvre d'une phase aqueuse constituée d'eau et dodécylsulfate de sodium comme seul agent tensioactif, selon un rapport pondéral eau/eau+agent tensioactif de 5/7 et renfermant de 0,5 à 2 % de son poids
15 d'hydroxyéthylcellulose comme polymère épaississant, permet la stabilisation d'huiles de viscosité de l'ordre de 5 Pa.s. A 30 Pa.s..

Surtout lorsque les isocyanates ne sont pas masqués, Il est préférable de choisir des agents épaississant et des tensioactifs qui sont sensiblement inertes vis à vis des fonctions isocyanates dans les conditions de fabrication de
20 l'émulsion, notamment à la température à laquelle se fait l'émulsion, et dans les conditions de stockage.

L'opération de mise en émulsion de la phase (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) peut être réalisée :

- 25
- par l' introduction d' au moins une huile et/ou une gomme et/ou au moins une résine + solvant(s) éventuel(s)+ (poly)isocyanate éventuel(s) dans un mélange eau + agent(s) tensioactif(s)+ polymère(s) hydrosoluble(s) éventuel(s) , la ou les charges(s) éventuelle(s) étant présente(s) dans le mélange aqueux et/ou introduite(s) dans ledit mélange, puis malaxage à
30 une température de l'ordre de 10 à 50 °C dans des malaxeurs du type extrudeuses à vis simple ou multiplé(s), malaxeurs planétaires à turbine, malaxeurs statiques, malaxeurs à pale, à hélice, à bras ;
 - ou, de préférence, par introduction de l'eau dans un mélange huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s) présente(s) en totalité ou partiellement
35 [par exemple 50-90 % de la quantité totale d'huile(s) et/ou gomme(s) et/ou résine(s)]+ solvant(s) éventuel(s)+ charge(s) éventuelle(s)+

L'invention vise également une émulsion de mélanges des (poly)isocyanate(s) avec les composés qui doivent être polycondensés avec lui, et ce notamment lorsque les (poly)isocyanate(s) sont masqués.

5 En particulier ces émulsions peuvent être utile pour, et utilisable dans les peintures.

La composition des peintures peuvent comprendre aussi une base colorée. Constituée d'un pigment et d'oxyde de titane.

10 Avantageusement, la phase aqueuse contient des oligo- ou poly-mères solubles de type polyol, ou condensat polyol-(poly)amine ou polyester-polyol en quantité suffisante pour permettre la polycondensation finale.

15 Soit le(s) réactif(s) de condensation est liposoluble et dans ce cas on réalise l'émulsion en introduisant le(s)dit(s) réactif(s) dans la phase (poly)isocyanate(s) (phase discontinue) ou en les émulsionnant séparément et mélangeant les diverses émulsions dont la phase continue est la phase aqueuses ; soit le(s) réactif(s) sont hydrosolubles et ils peuvent, avec des agents tensioactif appropriés, servir d'agent de dilution de la phase aqueuse (phase continue).

20 Ce sont les polyols utilisés usuellement lors des condensations avec les isocyanates courants.

Notamment lorsque les isocyanates ne sont pas masquées, parmi les polyols on peut notamment utiliser ceux qui sont mentionnés dans la demande de brevet européen publié sous le N°0358979.

25 Lorsque les (poly)isocyanate(s) sont masqués, l'une ou l'autre phase peut contenir un catalyseur de "démasquage" sous une forme appropriée connue en elle même. Ainsi, selon un mode de réalisation de l'invention la composition comporte en outre un catalyseur de déblocage des fonctions isocyanates.(cf. Journal of Applied Polymer Science "Catalysis of the Isocyanate -
30 Hydroxyl Reaction" vol. IV, issue N°11, p. 207, (1960), J. W. BRITAIN).

Ces catalyseurs sont en eux-mêmes connus et sont avantageusement choisis parmi ceux qui induisent une température de libération des fonctions isocyanates au plus égale à la température usuelle des opérations ultimes de prise du vernis ou de la peinture ou d'équivalents.

35 La température de libération induite par les catalyseurs est avantageusement au moins égale à 100°C environ.

Exemple 1 :

Dans un réacteur fermé de 250 cm³ muni d'un système d'agitation à pale raclante (modèle IKA (marque déposée), on introduit :

5

2,5 g d'Antarox 461 P (marque déposée)
2,5 g d'eau

10 Le mélange est agité à 150 tours/min.⁻¹ pendant 5 minutes. Il se forme une pâte épaisse de viscosité dynamique de 780 Pa.s pour un gradient de cisaillement 1 s⁻¹. On ajoute en 20 minutes environ, sous agitation constante à environ 350 tours/min.⁻¹ 85 g de TOLONATE D2 (marque déposée), de viscosité dynamique 4,2 Pa.s pour un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹.

15 A la fin de l'introduction du TOLONATE D2 (marque déposée), le mélange est malaxé sous la même agitation de façon à atteindre une granulométrie limite.

On ajoute 10 g d'eau.

20 L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 87,5 % et une granulométrie mesurée au granulomètre laser SYMPATEC (marque déposée) de 0,6 µm avec une distribution de taille d₉₀ - d₁₀ égale à 0,70 µm.

Exemple 2 :

On répète l'opération décrite précédemment avec d'une part :

25

0,7 g d'Antarox 461 P (marque déposée)
0,9 g d'eau

30 et d'autre part 15 g de TOLONATE (marque déposée) bloqué méthyl cétoxime à 15 % dans le SOLVESSO. Cet isocyanate présente une viscosité dynamique de 57 Pa.s pour un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹. A la fin de l'addition du TOLONATE (marque déposée), l'émulsion est agitée une dizaine de minutes puis diluée avec de l'eau pour avoir un extrait sec en TOLONATE (marque déposée) de 70 %. L'émulsion finale a une granulométrie mesurée au
35 granulomètre laser SYMPATEC (marque déposée) de 1,1 µm avec une distribution de taille d₉₀ - d₁₀ égale à 1,2 µm.

On ajoute en 120 minutes environ, sous agitation constante à environ 350 tours/min⁻¹ 80 g de TOLONATE D2a (marque déposée), de viscosité dynamique 5 Pa.s pour un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹. La granulométrie de l'émulsion est mesurée pour chaque ajout de 10 g. La polydispersité de l'émulsion est suivie de façon à obtenir une distribution de taille D90-D10 voisine de 0,5 (courbe).

A la fin de l'introduction du TOLONATE D2a (marque déposée), on ajoute 10 g d'eau.

L'émulsion obtenue présente un extrait sec de 82 % et une granulométrie mesurée au granulomètre laser SYMPATEC (marque déposée) de 0,75 µm avec une distribution de taille d₉₀-d₁₀ égale à 0,95 µm.

Exemple 6 :

Dans un bêcher de 200 cm³ on introduit sous agitation constante à 300 tour/min⁻¹ :

4,0 g de sodium dodécyl sulfate, tensioactif anionique
4,0 d'eau.

20

Il se forme une pâte épaisse de viscosité dynamique de 93 Pa.s pour un gradient de cisaillement 1 s⁻¹, à laquelle on ajoute lentement sous la même agitation 91,5 g de TOLONATE D2 (marque déposée) et 2 g d'eau.

Après addition, l'agitation est poursuivie pendant 10 minutes en maintenant constantes les proportions des divers constituants.

L'émulsion concentrée est diluée par addition d'eau, toujours sous la même agitation pendant 5 minutes. L'émulsion finale a la composition suivante : 73 % de TOLONATE D2 (marque déposée), 3,2 % de dodécyl de sulfate de sodium et 23,8 % d'eau et une granulométrie mesurée au granulomètre laser SYMPATEC (marque déposée) de 0 ; 97 µm avec une distribution de taille d₉₀-d₁₀ égale à 1,45 µm.

Exemple 7 :

35

Dans un réacteur fermé de 250 cm³ muni d'un système d'agitation à pale raclante (modèle IKA (marque déposée), on introduit :

REVENDICATIONS

- 5 1) Procédé de préparation d'émulsions aqueuses d'huiles et/ou de gommes et/ou de résines (poly)isocyanate(s) caractérisé en ce qu'on malaxe un mélange constitué de

10 . 100 parties en poids d'une phase (poly)isocyanate avantageusement masqué (A) de viscosité dynamique à 25 °C au moins égale à 3 Pa.s., de préférence au moins égale à 30 Pa.s. Ou de consistance à 25 °C au moins égale à 200, phase (poly)isocyanate avantageusement masqué comprenant au moins une huile et/ou au moins une gomme et/ou au moins une résine à groupes (poly)isocyanate(s) avantageusement masqué(s) ;

15 . 2 à 20 parties en poids, de préférence de 3 à 15 parties en poids d'eau ;

20 . 3 à 20 parties en poids, de préférence de 5 à 15 parties en poids d'au moins un agent tensioactif (B) ou une combinaison de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 1 à 10 parties en poids d'au moins un agent tensioactif (B) et de $2,5 \times 10^{-4}$ à 20 parties en poids, de préférence de 0,001 à 15 parties en poids d'au moins un polymère hydrosoluble épaississant (C) de masse moléculaire supérieure à 10 000 g./mole, de préférence supérieure à 100 000 g./mole,

30 . ledit agent tensioactif ou mélange d'agents tensioactif présentant un HLB d'au moins 10 et les quantités relatives d'eau, de(s) constituant(s) (B) et éventuellement (C) étant telles que la viscosité ou la consistance du mélange eau + agent(s) tensioactif(s) + polymère(s) hydrosoluble(s) épaississant(s) éventuel(s) soit voisine du ou supérieure au dixième de la viscosité ou consistance de la phase (poly)isocyanate avantageusement masqué (A), de préférence voisine de ou supérieure à la viscosité ou consistance de la phase (poly)isocyanate avantageusement masqué (A) ;

35

sont choisis parmi les alcools polyvinyliques, les polyéthylènes glycols, les polyvinylpyrrolidones, les polyacrylates de métaux alcalins, les carraghénanes, les alginates, les méthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les hydroxyéthylcelluloses ...

5

- 5) Procédé selon l'une des revendications 1) à 4) caractérisé en ce que l'opération de mise en émulsion de la phase (poly)isocyanate(s) est réalisée par introduction d' au moins une huile et/ou une gomme et/ou au moins une résine dans un mélange eau + agent(s) tensioactif(s)+ polymère(s) hydrosoluble(s) éventuel(s) ,puis malaxage à une température de l'ordre de 10 à 50 °C dans des malaxeurs du type extrudeuses à vis simple ou multiple(s), malaxeurs planétaires à turbine, malaxeurs statiques, malaxeurs à pale, à hélice, à bras

15

- 6) Procédé selon l'une des revendications 1) à 5) caractérisé en ce que les dites huiles et/ou gommes et/ou résines (poly)isocyanate(s) sont masqués

20

- 7) Emulsion de type huile dans l'eau caractérisée par le fait que elle contient au moins un (poly)isocyanate(s) et qu'elle peut être obtenue par le procédé selon la revendication 1

25

- 8) Emulsion de type huile dans l'eau caractérisée par le fait que ledit au moins un (poly)isocyanate(s) est masqués.

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C08G18/70 C08G18/80

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE,A,38 07 555 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO.) 22 Septembre 1988 voir revendications; exemples ---	1-6,8
A	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US 115 (12): 116510p; 23 Septembre 1991, voir abrégé & JP,A,3 064 390 (TORAY INDUSTRIES) 19 Mars 1991 ---	1-6,8
A	EP,A,0 122 552 (BAYER) 24 Octobre 1984 voir exemple 1 ---	1-6,8
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Juillet 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 4. 08. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hoepfner, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 94/00353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08G18/70 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,38 07 555 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO.) 22 September 1988 see claims; examples ---	1-6,8
A	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US 115 (12): 116510p; 23 September 1991, see abstract & JP,A,3 064 390 (TORAY INDUSTRIES) 19 March 1991 ---	1-6,8
A	EP,A,0 122 552 (BAYER) 24 October 1984 see example 1 --- -/--	1-6,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 1994

Date of mailing of the international search report

- 4.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 524 518 (MILES INC.) 27 Janvier 1993 voir page 2, ligne 47 - page 3, ligne 32; revendications 1-3; exemples 3,4 ---	1,6
A	EP,A,0 276 465 (BASF) 3 Août 1988 voir page 3, ligne 6 - ligne 53; revendications 5,6 ---	1-8
A --	EP,A,0 464 781 (MINISTERO DELL' UNIVERSITA E DELLA RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA) 8 Janvier 1992 voir page 2, ligne 1 - page 3, ligne 46; revendications 1-8; exemple 2 ---	1-8
A	EP,A,0 524 111 (MILES INC.) 27 Janvier 1993 voir exemples -----	1-6,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 94/00353

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 524 518 (MILES INC.) 27 January 1993 see page 2, line 47 - page 3, line 32; claims 1-3; examples 3,4 ----	1,6
A	EP,A,0 276 465 (BASF) 3 August 1988 see page 3, line 6 - line 53; claims 5,6 ----	1-8
A	EP,A,0 464 781 (MINISTERO DELL' UNIVERSITA E DELLA RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA) 8 January 1992 see page 2, line 1 - page 3, line 46; claims 1-8; example 2 ----	1-8
A	EP,A,0 524 111 (MILES INC.) 27 January 1993 see examples -----	1-6,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

Information on patent family members

PCT/FR 94/00353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3807555	22-09-88	JP-A- 63225349	20-09-88
JP-A-3064390	19-03-91	NONE	
EP-A-0122552	24-10-84	DE-A- 3313237 US-A- 4543144	18-10-84 24-09-85
EP-A-0524518	27-01-93	US-A- 5128407 AU-B- 646962 AU-A- 1947492	07-07-92 10-03-94 28-01-93
EP-A-0276465	03-08-88	DE-A- 3700245 CA-A- 1277815 DE-A- 3784236 JP-A- 63175039 US-A- 4812368	21-07-88 18-12-90 25-03-93 19-07-88 14-03-89
EP-A-0464781	08-01-92	NONE	
EP-A-0524111	20-01-93	FR-A- 2679262 FR-A- 2685356 JP-A- 5148731 US-A- 5193293	22-01-93 25-06-93 15-06-93 16-03-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

le Internationale No

PCT/FR 94/00353

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-3807555	22-09-88	JP-A- 63225349	20-09-88
JP-A-3064390	19-03-91	AUCUN	
EP-A-0122552	24-10-84	DE-A- 3313237 US-A- 4543144	18-10-84 24-09-85
EP-A-0524518	27-01-93	US-A- 5128407 AU-B- 646962 AU-A- 1947492	07-07-92 10-03-94 28-01-93
EP-A-0276465	03-08-88	DE-A- 3700245 CA-A- 1277815 DE-A- 3784236 JP-A- 63175039 US-A- 4812368	21-07-88 18-12-90 25-03-93 19-07-88 14-03-89
EP-A-0464781	08-01-92	AUCUN	
EP-A-0524111	20-01-93	FR-A- 2679262 FR-A- 2685356 JP-A- 5148731 US-A- 5193293	22-01-93 25-06-93 15-06-93 16-03-93

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00353

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3807555	22-09-88	JP-A- 63225349	20-09-88
JP-A-3064390	19-03-91	NONE	
EP-A-0122552	24-10-84	DE-A- 3313237 US-A- 4543144	18-10-84 24-09-85
EP-A-0524518	27-01-93	US-A- 5128407 AU-B- 646962 AU-A- 1947492	07-07-92 10-03-94 28-01-93
EP-A-0276465	03-08-88	DE-A- 3700245 CA-A- 1277815 DE-A- 3784236 JP-A- 63175039 US-A- 4812368	21-07-88 18-12-90 25-03-93 19-07-88 14-03-89
EP-A-0464781	08-01-92	NONE	
EP-A-0524111	20-01-93	FR-A- 2679262 FR-A- 2685356 JP-A- 5148731 US-A- 5193293	22-01-93 25-06-93 15-06-93 16-03-93

PCT WORLD ORGANISATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY
International Office
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT
COOPERATION TREATY (PCT)

[illegible]

ONLY FOR INFORMATION

Codes used to identify the PCT member States on the flyleaves of the brochures in which international applications made under the PCT are published.

AT	Austria	KR	Republic of Korea
AU	Australia	KZ	Kazakhstan
BB	Barbados	LI	Liechtenstein
BE	Belgium	LK	Sri Lanka
BF	Burkina Fasso	LU	Luxembourg
BG	Bulgaria	LV	Latvia
BJ	Benin	MC	Monaco
BR	Brazil	MD	Republic of Moldova
BY	Belarus	MG	Madagascar
CA	Canada	ML	Mali
CF	Central African Republic	MN	Mongolia
CG	Congo	MR	Mauritania
CH	Switzerland	MW	Malawi
CI	Ivory Coast	NE	Niger
CM	Cameroon	NL	Netherlands
CN	China	NO	Norway
CS	Czechoslovakia	NZ	New Zealand
CZ	Czech Republic	PL	Poland
DE	Germany	PT	Portugal
DK	Denmark	RO	Romania
ES	Spain	RU	Russian Federation
FI	Finland	SD	Sudan
FR	France	SE	Sweden
GA	Gabon	SI	Slovenia
GB	United Kingdom	SK	Slovakia
GE	Georgia	SN	Senegal
GN	Guinea	TD	Chad
GR	Greece	TG	Togo
HU	Hungary	TJ	Tajikistan
IE	Ireland	TT	Trinidad and Tobago
IT	Italy	UA	Ukraine
JP	Japan	US	United States of America
KE	Kenya	UZ	Uzbekistan
KG	Kyrghyzstan	VN	Vietnam
KP	Democratic People's Republic of Korea		